

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **01-202300**(43)Date of publication of application : **15.08.1989**

(51)Int.Cl. **C13K 1/02**

(21)Application number : **63-025882** (71)Applicant : **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY**(22)Date of filing : **05.02.1988** (72)Inventor : **OGAWA HIROTSUGU
KUNIHISA KAZUKO**

(54) SACCHARIZATION OF CELLULOSE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To saccharify cellulose with secondary decomposition of the saccharides inhibited by solubilizing celluloses with zinc chloride, then hydrolyzing them.

CONSTITUTION: Woods, wastes from agriculture and forestry of used paper, as a raw material of cellulose, is combined with an aqueous solution of zinc chloride in 60W75% concentration at room temperature to 60° C to dissolve the cellulose. The solution is cooled down to room temperature and diluted with water to precipitate non-crystalline cellulose. The precipitate is rinsed with water, combined with 1W10% of a mineral acid so that the final concentration of the mineral acid becomes 0.2W5%. Then, the mixture is saccharified by heating at 100W200° C for 1W120min, while the zinc chloride solution separated from the regenerated cellulose is adjusted in its concentration and reused to dissolve the cellulose material.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-202300

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月15日

C 13 K 1/02

8214-4B

審査請求 有 請求項の数 4 (全3頁)

⑭ 発明の名称 セルロース類の糖化方法

⑰ 特 願 昭63-25882

⑱ 出 願 昭63(1988)2月5日

⑲ 発 明 者 小 川 博 嗣 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 国 久 和 子 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

セルロース類の糖化方法

2. 特許請求の範囲

(1)セルロース原料を塩化亜鉛水溶液に溶解処理後、水で希釈してセルロースを析出させ、この再生セルロースに酸を加え100～200℃で1～120分間反応させることを特徴とするセルロース類の糖化方法。

(2)塩化亜鉛水溶液の塩化亜鉛濃度が60～75%である特許請求の範囲第1項記載のセルロース類の糖化方法。

(3)酸濃度が0.2～5%の硫酸または塩酸及び燐酸である特許請求の範囲第1項及び第2項記載のセルロース類の糖化方法。

(4)再生セルロースから分離した塩化亜鉛水溶液を所定の濃度に調整して再びセルロース原料の溶解処理に使用する特許請求の範囲第1項、第2項及び第3項記載のセルロース類の糖化方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は木材、農林産業廃棄物、古紙等に含まれるセルロース類を塩化亜鉛処理後、酸加水分解によって高収率で糖化する方法に関する。

〔従来技術〕

木材、農林産業廃棄物、古紙等のセルロース類を加水分解によってグルコースに糖化する技術は、発酵によってグルコースからエタノールが得られるため、石油代替燃料の供給及びバイオマスの有効利用の重要な技術で、多くの方法が提案されている。

これらの中で希硫酸を用いて高温で加水分解する方法は、使用した酸の処理が簡単であるため、最も実用性の高い方法である。しかし、通常の反応では、生成したグルコースが二次分解を起こし糖収率が低下するため、これを防止するためのプロセス上の工夫が不可欠で、これが技術開発上の要点である。

従来、これを解決するための代表的なプロセスは、抽出法で生成した糖を反応系外に排出しながら

ら原料を加水分解することによって、反応器内における糖の滞留時間を短くし、糖の二次分解を抑制して糖収率を上げるものである。

しかし、このプロセスは生成した糖液を、新しい希硫酸で次々と反応系外に排出するので、糖液の濃度が低下し、これを発酵に必要な濃度まで濃縮するのに多量の蒸気を必要とし、熱収支がわるいことが大きな欠点となっている。

〔目的〕

本発明は、従来の欠点を解消すべくなされたものであり、セルロースを塩化亜鉛処理によって非結晶化することにより、その加水分解速度を増加させ、加水分解反応時間を短くすることによって、糖の二次分解反応を抑制し、高収率で糖化することができる方法を提供することを目的とするものである。

〔構成〕

前記目的を達成する本発明のセルロース類の糖化方法は、セルロース原料を濃厚塩化亜鉛水溶液に溶かし、溶解セルロースを得、これに水を加え

に伴って短くなり、同時に、糖収率も反応温度の上昇に伴って増加するが、装置上及び操作上の問題で反応温度を200℃以上にすることは困難である。

この再生セルロースは偏光顕微鏡観察及び熱分析の結果、非結晶性で結合水が多く反応性が高いことが確認された。

使用した塩化亜鉛は洗浄液から回収し所定の濃度に調整することによって、何回でも再使用することができる。使用する鉱酸は強酸であれば、いずれも使用できるが、処理のし易さと経済性等から硫酸が好ましい。使用した硫酸は常法にしたがって石灰を加え、硫酸カルシウムの沈殿として除去することができる。

〔発明の効果〕

本発明の方法は、従来の糖化方法とは異なり、セルロース原料を塩化亜鉛水溶液に一旦溶解することによってセルロースの結晶状態を破壊し、これに少量の水を加えることによって再生した非結晶セルロースを加水分解するため、その加水分解

塩化亜鉛の濃度を60%以下に下げることによって非結晶状態のセルロースを析出させ、この再生セルロースを洗浄して、塩化亜鉛水溶液を回収、再使用に供し、洗浄した再生セルロースに酸を加えて加水分解し、高収率で糖化することの特徴とするものである。

本発明の方法は、原料セルロースに常温～60℃、好ましくは40～50℃で60～75%、好ましくは65～70%の塩化亜鉛水溶液を加えセルロースを溶解し、セルロースが十分溶解してから温度を常温以下に下げ、水を加えて塩化亜鉛の濃度を60%以下に下げ、非結晶性のセルロースを析出させる。

かかるセルロースを水で洗浄して塩化亜鉛を除去した後、1～10%の鉱酸を加え最終的な酸濃度を0.2～5%、好ましくは0.5～2%に調整し、100～200℃、好ましくは160～200℃で1～120分間、オートクレイブ中で反応し糖液を得る。

最高糖収率に達する反応時間は反応温度の上昇

速度定数が10倍以上増大し、糖収率が3倍以上増大する効果を有する。

また、従来の糖化方法と比べて酸液の使用量が数分の一になり、それに伴って糖液の濃度が高く濃縮のためのエネルギーを必要としない。

更に、再生セルロースは固体状であるから、セルロースの溶解に使用した塩化亜鉛は固液分離によって容易に回収、再使用することが出来、薬液の回収のために多量のエネルギーを必要としない。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

セルロースの粉末15gを68.5%塩化亜鉛水溶液100gに加えよく攪拌した後、45℃で30分間保ちセルロースを溶解した。この溶解セルロースを25℃に冷却後、よく攪拌しながら20gの水を加えて固体状のセルロースを得た。これを水でよく洗浄、沔過した後、硫酸を加えて溶液の酸濃度を1%に調整し、オートクレイブ中で

170℃、15分間加水分解した。その結果、糖収率は88.4%であった。

実施例2

セルロースの粉末15gを68.5%塩化亜鉛水溶液100gに加えよく攪拌した後、45℃で30分間保ちセルロースを溶解した。この溶解セルロースを25℃に冷却後、よく攪拌しながら20gの水を加えて固体状のセルロースを得た。これを水でよく洗浄、濾過した後、硫酸を加えて溶液の酸濃度を1%に調整し、オートクレイブ中で180℃、10分間加水分解した。その結果、糖収率は76.6%であった。

特許出願人 工業技術院長 飯塚 幸三
指定代理人 工業技術院化学技術研究所長
吉留 浩